

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012377

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
B32B 27/36
C08L 23/12
C08L 23/20
C08L 25/06
C08L 67/02

(21)Application number : 09-172165

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1997

(72)Inventor : SUZUKI TOSHITAKE
SASAKI YASUSHI
YAMADA KOJI
TANIGUCHI SHUSEKI

(54) MICROVOID-CONTAINING POLYESTER-BASED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject lightweight film excellent in flexibility, mechanical strength and heat resistance.

SOLUTION: This microvoid-contg. polyester-based film 1.0-0.3 in apparent specific gravity is obtained by biaxial orientation followed by heat treatment of a polymer blend prepared by compounding a polyester with at least one thermoplastic resin incompatible with the above polyester. In this case, at least one side of a microvoid-contg. layer (A-layer) or the interior thereof is conjugated with a polyester layer (B-layer) substantially containing no microvoids, and the thickness of the B-layer accounts for $\geq 5\%$ but $< 30\%$ of the thickness of the whole film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12377

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 J 9/00	C F D	C 0 8 J 9/00 C F D A
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12
23/20		23/20
25/06		25/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-172165	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月27日	(72) 発明者	鈴木 利武 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	佐々木 靖 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	山田 浩二 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 微細空洞含有ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 可撓性、強度、耐熱性に優れ、かつ軽量化された微細空洞含有ポリエステル系フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルに該ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を少なくとも1種以上混合した重合体混合物を2軸延伸・熱処理することによって得られる見かけ比重 1.0~0.3 の微細空洞含有ポリエステル系フィルムであって、微細空洞含有層 (A層) の少なくとも片面もしくは層の内部に微細空洞を実質的に含有しないポリエステル層 (B層) が接合されてなり、B層の厚みがフィルム全体厚みの5%以上30%未満であることを特徴とする微細空洞含有ポリエステル系フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルに該ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を少なくとも 1 種以上混合した重合体混合物を 2 軸延伸・熱処理することによって得られる見かけ比重が 0.3~1.0 の微細空洞含有ポリエステル系フィルムであって、微細空洞含有層（A 層）の少なくとも片面もしくは層の内部に微細空洞を実質的に含有しないポリエステル層（B 層）が接合されてなり、B 層の厚みがフィルム全体厚みの 5%以上 30%未満であることを特徴とする微細空洞含有ポリエステル系フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 記載の B 層がポリエチレンテレフタレートを主成分として構成される事の特徴とする微細空洞含有ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 請求項 1 記載の B 層がポリエチレンナフタエートを主成分として構成される事の特徴とする微細空洞含有ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】 請求項 1 記載の A 層中に含まれるポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂として、少なくともポリスチレン系樹脂とポリメチルペンテン系樹脂およびポリプロピレン系樹脂を含有し、ポリスチレン系樹脂の含有量（a 重量%）とポリメチルペンテン系樹脂もしくは環状オレフィン-エチレン共重合体系樹脂の含有量（b 重量%）およびポリプロピレン系樹脂の含有量（c 重量%）が以下の関係を満足することを特徴とする微細空洞含有ポリエステル系フィルム。

$$0.01 \leq a / (b + c) \leq 1$$

$$c / b \leq 1$$

$$5 \leq a + b + c \leq 30$$

【請求項 5】 請求項 1 記載の微細空洞含有ポリエステル系フィルムの見かけ比重が 0.3~0.7 であることを特徴とする微細空洞含有ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種印刷用記録体、電子写真方式、インクジェット方式、感熱方式、熱転写方式、昇華転写方式等の各種プリンター用記録体、ラベル、カード、建材用印刷材、断熱材、光反射材、軟包材、硬包材、蓄電器用電気絶縁材、電動機用電機絶縁材、電気絶縁テープ、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、ブリブreg用基材として有用で、フィルムとしての十分な強度を有し、きめ細かい空洞を多数含有する均質な微細空洞含有ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂を主原料とする紙代換物である合成紙は、天然パルプを主原料とする紙に比べて耐水性、吸湿性、寸法安定性、表面光沢、印刷物の光沢性や鮮明性、機械的強度等に優れている。そのため、近年その特徴を活かして様々な用途展開がすすめられている。合成紙の主原料としては、ポリオレフィン系樹脂やポリ

エステル系樹脂が挙げられるが、なかでもポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル系樹脂は、耐熱性が高く、かつ腰が強いといった合成紙としての重要な要求特性を備えているので、現状でもかなり広範囲に利用されている。また、天然パルプを主原料とする紙の代替だけでなく、合成樹脂繊維、ガラス繊維、金属繊維、天然繊維等を使用した布織布素材の使用されている分野、例えば、断熱材や電気絶縁材料等の分野でもその優れた特性が期待されている。

10 【0003】 ポリエステル系樹脂を主原料とし、天然紙に似た機能を備えたフィルムを得る方法として現在最も有効とされているのは、ポリエステル系樹脂フィルムの内部に微細な空洞を無数に形成し、それによりフィルム自体に適度の柔軟性を与え、軽量化出来るとともに、優れた筆記性や鮮明な印刷・転写性を与える方法である。このフィルム内部に空洞を形成する手段としては、ポリエステル樹脂に対して非相溶の樹脂を空洞形成剤として原料樹脂中に混合せしめ、フィルム上に形成した後これを延伸する事により樹脂界面に空洞を発生させる方法である。

20 【0004】 この空洞形成のために用いられる空洞形成剤としては、ポリプロピレン樹脂やポリメチルペンテン樹脂（特開昭49-34755号公報）に代表されるポリオレフィン系樹脂、またポリスチレン系樹脂（例えば特公昭49-2016 号公報、特公昭54-29550号公報等）等が提案されている。

【0005】 この中でも、ポリオレフィン系樹脂、特にポリメチルペンテンは優れた空洞形成能を有しており、フィルムを軽量化するという点では非常に優れている。その反面、ポリエステルに対する相溶性の悪さゆえに、空洞形成剤がポリエステル中に粗粒分散してしまい、空洞の大きさも非常に大きなものになってしまう。そして、空洞が大きいくとポリエステル自身の腰強さがあ

30 いまって、フィルムの可撓性が著しく低下してしまうという問題点があった。この問題は、フィルムの製造工程や加工工程、あるいは印刷物等の最終製品の取り扱い時に顕在化し、ほんの少しフィルムを撓ませただけでフィルムが折れ曲がってしまう、或いはフィルム表面に折れシワが容易に生じるといった問題を生じる。可撓性は、合成樹脂フィルムの極めて優れた特性の一つであり、この特性を失うということは致命的な欠陥である。

40 【0006】 一方、ポリスチレン系樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に比べるとポリエステル系樹脂に対する非相溶性の程度が低い等の理由により、空洞形成剤の微細分散が可能となり、きめ細かい空洞を多数形成させることが可能となる。そのため、ポリオレフィン系樹脂の致命的な欠陥であったフィルムの可撓性の低下を最小限とすることが可能となる。しかし、フィルムを延伸する際に空洞形成剤がフィルム厚み方向につぶれやすく、空洞の成長が阻害される結果、空洞形成能が劣り、フィルムを

軽量化するという点では不十分であるという欠点があった。

【0007】これに対し、ポリオレフィン系樹脂の優れた空洞形成能を維持し、かつポリエステル中への分散性を向上させる方法もいくつか提案されている。例えばポリエステル中に界面活性剤（特公平7-17779）やポリエチレングリコール（特開平2-235942）あるいはポリエーテルエステル共重合体（特開平4-264141）を併用添加する方法等である。

【0008】しかしながら、これらの方法でポリオレフィン系樹脂を微分散化するには限界があり、ポリスチレン系樹脂と同等の微分散性を得ることは困難である。また、その他の特性（例えばフィルムの強度や白色度）を損なうことなく、安定した微分散効果を得ることは極めて困難であった。

【0009】つまり、界面活性剤を添加する方法では、界面活性剤の不十分な耐熱性のために、メルトラインで変質を生じ、安定した微分散効果が得られない。

【0010】また、ポリエーテル系の樹脂を添加する方法では、ポリエーテルが極めて熱劣化しやすいため、原料の乾燥工程や樹脂のメルトラインあるいはフィルム屑を回収してリサイクリングする工程でポリエーテルの分解を生じる。ポリエーテルの分解は、ポリオレフィン系樹脂の微分散化効果のパラツキをもたらずだけでなく、ポリエステルの分子量を低下させてフィルム強度を著しく低下させる原因となったり、フィルムを黄色く着色するという問題、更にはアルデヒドの生成による刺激臭などの問題を生じる。

【0011】また、上記の方法によって空洞の含有率を増加させていくと、ポリエステルフィルムに特有の優れた力学特性や耐熱特性が失われるだけでなく、生産性も低下し、特に比重が1.0を下回る領域、さらには0.7を下回る領域では品質低下だけでなく、実質的に工業生産が不可能なのが現状である。この様に、従来の技術においては、ポリオレフィン系樹脂、特にポリメチルベンテンの優れた空洞形成能とポリスチレン系樹脂の優れた可撓性とを併せ持ち、かつ優れた耐熱性を有する微細空洞含有ポリエステル系フィルムは得られていないだけでなく、特に低比重領域では工業生産も不可能である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、軽量性と可撓性とを併せ持ち、かつ優れた力学特性と耐熱性を有する微細空洞含有ポリエステル系フィルムを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決することが出来た本発明の微細空洞含有ポリエステル系フィルムは、ポリエステルに該ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を少なくとも1種以上混合した重合体混合物を2軸

延伸・熱処理することによって得られる見かけ比重が0.3~1.0の微細空洞含有ポリエステル系フィルムであって、微細空洞含有層（A層）の少なくとも片面もしくは層の内部に微細空洞を実質的に含有しないポリエステル層（B層）が接合されてなり、B層の厚みがフィルム全体厚みの5%以上30%未満である点に要旨を有するものである。さらには、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂として、少なくともポリスチレン系樹脂とポリメチルベンテン系樹脂およびポリプロピレン系樹脂を含有し、ポリスチレン系樹脂の含有量（a重量%）とポリメチルベンテン系樹脂もしくは環状オレフィン-エチレン共重合体系樹脂の含有量（b重量%）およびポリプロピレン系樹脂の含有量（c重量%）が以下の関係、即ち $0.01 \leq a / (b + c) \leq 1$ 、 $c / b \leq 1$ 、 $5 \leq a + b + c \leq 30$ を満足する事によって上記課題をより完全に達成しうるものである。

【0014】以下、本発明の構成成分について以下、順次説明する。まず、本発明に用いられるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのごときグリコールとを重縮合させて製造されるポリエステルである。これらのポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させる方法のほか、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させるか、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させるなどの方法によって製造することができる。かかるポリエステルの代表例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートなどが挙げられる。このポリエステルはホモポリマーであってもよく、第三成分を共重合したものであっても良い。いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位あるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位が70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であるポリエステルが好ましい。

【0015】次に、本発明を特徴付ける成分であるポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂（以下空洞形成剤と略記することがある）としては、ポリスチレン系樹脂のほか、ポリメチルベンテン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が好ましく用いられる。そして、ポリスチレン系樹脂と特定のポリオレフィン系樹脂とを特定の比率で混合して用いることによって、軽量性と可撓性とを併せ持ち、かつ優れた耐熱性を有する微細空洞含有ポリエステル系フィルムを得る事ができる。

【0016】一方、空洞形成剤としてポリスチレンを単独で用いた場合には、前述したようにフィルムの可撓性という点では優れたフィルムが得られるが、ポリオレフ

イン系樹脂を空洞形成剤として用いた場合と比較すると、軽量性という点で限界がある。

【0017】本発明におけるポリスチレン系樹脂の含有量（a重量%）は、ポリメチルペンテン系樹脂の含有量（b重量%）およびポリプロピレン系樹脂の含有量（c重量%）に対して、 $0.01 \leq a / (b + c) \leq 1$ の関係を満足する事が優れた特性の空洞含有フィルムを得る為に好ましい。そして、ポリスチレン系樹脂の含有量を前記範囲とすることによって、フィルム中に空洞形成剤を微分散させることが可能となり、フィルムの可撓性を確保しつつ、十分な軽量化が可能となる。そして、上記範囲よりポリスチレン系樹脂の含有量が少ない場合には、ポリスチレン系樹脂によるポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン系樹脂およびポリメチルペンテン系樹脂）に対する分散効果が不安定となり、フィルムのムラや可撓性が不良となる。逆に上記範囲よりポリスチレン系樹脂の含有量が多い場合には、十分な軽量化効果が得られなくなる。

【0018】ポリスチレン系樹脂の含有量は、上記の範囲内で任意に調節することが可能であるが、 $0.1 \leq a / (b + c) \leq 0.5$ の範囲がより好ましい。これは、ポリスチレン系樹脂の含有量をこの範囲内とすることによって、より容易にフィルムを軽量化できるからである。

【0019】本発明の微細空洞含有ポリエステル系フィルムは、ポリスチレン系樹脂のほか、ポリオレフィン系樹脂として、ポリメチルペンテン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が特に好ましく用いられる。そして、ポリオレフィン系樹脂としてポリプロピレン系樹脂を単独で用いた場合には、フィルムの軽量化効果はほとんど発現しない。

【0020】一方、ポリオレフィン系樹脂としてポリメチルペンテン系樹脂を単独で用いた場合には、フィルムを軽量化することは比較的容易である。しかし、フィルム中でのポリメチルペンテン系樹脂もしくは環状オレフィン-エチレン共重合体系樹脂の分散ムラが発現し、フィルム表面にキャンバス地状のムラを呈する。尤も、ポリスチレン系樹脂の含有量をポリメチルペンテン系樹脂の含有量より多くすればキャンバス地状ムラは大幅に低減されて実用範囲内となるが、この場合本発明の軽量化効果は得られない。

【0021】本発明の微細空洞含有ポリエステル系フィルムでは、ポリオレフィン系樹脂としてポリメチルペンテン系樹脂とポリプロピレン系樹脂とを併用して用いることによって、ポリオレフィン系樹脂としてポリメチルペンテン系樹脂を単独で用いた場合に匹敵する軽量化効果を得つつ、優れた均一性を得ることができるので特に好ましい。

【0022】上記の効果が得られるポリメチルペンテン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混合比率は、それぞ

れの樹脂の含有量をb重量%およびc重量%としたとき、 $c / b \leq 1$ の範囲である必要があり、好ましくは $0.01 \leq c / b \leq 0.5$ 、特に好ましくは $0.1 \leq c / b \leq 0.5$ である。そして、ポリプロピレン系樹脂を微量混合することにより、所期の目的を達成することが出来る。逆に、混合比率が1を超える場合にはポリメチルペンテン系樹脂の軽量化効果を大きく損なってしま

う。

【0023】本発明のポリスチレン系樹脂とは、ポリスチレン構造を基本構成要素として含む熱可塑性樹脂を指し、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アイソタクティックポリスチレン等のホモポリマーの外、その他の成分をグラフトあるいはブロック共重合した改質樹脂、例えば耐衝撃性ポリスチレン樹脂や変性ポリフェニレンエーテル樹脂等、更にはこれらのポリスチレン系樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂例えばポリフェニレンエーテルとの混合物を含む。

【0024】また、本発明におけるポリメチルペンテン系樹脂とは、80モル%以上、好ましくは90モル%以上が4-メチルペンテン-1から誘導される単位を有するポリマーであり、他の成分としてはエチレン単位、プロピレン単位、ブテン-1単位、3-メチルブテン-1等からの誘導単位が例示される。

【0025】かかるポリメチルペンテンのメルトフローレートは200g/10分以下であることが好ましく、更に好ましくは30g/10分以下、特に好ましくは10g/10分以下である。これは、メルトフローレートが200g/10分を超える場合には、フィルムの軽量化効果を得にくくなるからである。

【0026】また、本発明におけるポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン等のホモポリマーの外、その他の成分をグラフトあるいはブロック共重合した改質樹脂も含まれる。

【0027】本発明は以上の成分を特に好ましく用いるものであるが、空洞形成剤として、他の樹脂を併用する事も可能である。この場合添加可能な樹脂としては、例えばポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、環状オレフィン-エチレン共重合体系樹脂、環状オレフィン系ポリマーあるいはその開環重合物などがあげられるが、これらに制限されるものではない。

【0028】これらの空洞形成剤すなわちポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂のポリエステルに対する混合量は、目的とする空洞の量によって異なってくるが、フィルム全体に対して5~30重量%の範囲とすることができる。5重量%未満では、空洞の生成量を多くすることにより限界がある。また、20重量%以上では、フィルムの

延伸性が著しく損なわれ、また耐熱性や強度、腰の強さが損なわれる現象が発現し易くなる。

【0029】この現象を有効に防止し、フィルムの軽量性と力学的特性、耐熱性を両立するために、フィルムを2層以上の複層構造化する事が有効であり、特に空洞形成剤添加量15重量%以上、もしくは見かけ比重0.8以下の領域では複層構造によってのみ軽量化と力学的特性、耐熱性を両立する事が可能となる。上記目的は空洞形成剤を実質的に含有しない、したがって、微細空洞を実質的に含有しないポリエステル層を微細空洞含有層に接合する事によって達成される。接合の構造としては該ポリエステル層をフィルムの片面に接合するか、フィルムの中心部に配置し、その両面に微細空洞含有層を接合する構造、もしくは、微細空洞含有層を中心部に配置し、その両面に該ポリエステル層を接合する方法が挙げられる。

【0030】複層構造を形成する方法としては、共押し出し法が好んで用いられる。これは、フィルム製膜工程の延伸性を向上するためには未延伸フィルムの段階で複層構造を形成する共押し出し法のみが有効に効果を発揮するからである。

【0031】かかる実質的に微細空洞を含有しないポリエステル層の厚みは、力学的強度や耐熱性を維持し、フィルム製膜時の延伸性を担保する観点からは、フィルム全体厚みの5%以上とすることが好ましい。一方、スキン層厚みの上限は、フィルム全体の軽量性を確保するために、フィルム全体厚みの30%以下とすることが好ましい。

【0032】本発明の微細空洞含有ポリエステル系フィルムの軽量性は任意であるが、本発明の効果が有効に発揮可能な範囲として、見かけ比重は0.3~1.0の範囲であることが好ましい。これは、見かけ比重がこの領域を外れると、フィルムが強度不足となったり、可撓性が不十分になったり、クッション性や柔軟性など、空洞形成即ち軽量化によって与えられる特性が有効に発揮されなくなるからである。

【0033】実質的に空洞を含有しない層を形成するポリエステルはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのごときグリコールとを重縮合させて製造されるポリエステルである。これらのポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させる方法のほか、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させるか、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させるなどの方法によって製造することができる。かかるポリエステルの代表例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレートあるいはポリエチレ

ン-2、6-ナフタレートなどが挙げられる。このポリエステルはホモポリマーであってもよく、第三成分を共重合したものであってもよい。いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、あるいはエチレン-2、6-ナフタレート単位が70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であるポリエステルが最も好ましく用いられる。

【0034】また、フィルム中には、隠蔽性等を向上させるため、ポリエステル中あるいは空洞形成剤中に、無機または有機の粒子を必要に応じて添加してもよい。添加可能な粒子としては、シリカ、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム、ゼイライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化亜鉛、有機白色顔料等が例示されるが特に限定されるものではない。

【0035】本発明の微細空洞含有ポリエステル系フィルムの製造方法は任意であり、特に制限されるものではないが、上記組成からなる混合物をフィルム状に成形して未延伸フィルムとした後、該未延伸フィルムを延伸するという一般的な方法を用いる事が出来る。

【0036】未延伸シートを延伸・配向処理する条件は、空洞の生成と密接に関係する。以下では、最も好んで用いられる逐次2軸延伸方法、特に未延伸シートを長手方向次いで幅方向に延伸する方法を例にとり、延伸・配向条件を説明する。まず、第1段の縦延伸工程では、周速が異なる2本あるいは多数本のロール間で延伸する。このときの加熱手段としては、加熱ロールを用いる方法でも非接触の加熱方法を用いる方法でもよく、それらを併用してもよい。ただし、非相溶性樹脂界面に空洞を多数発現させるためには、延伸温度をポリエステルの2次転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下で、3~5倍に延伸する。次いで1軸延伸フィルムをテンターに導入し、幅方向にポリエステルの融点 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 以下の温度で、2.5~5倍に延伸する。

【0037】このようにして得られた2軸延伸フィルムに対し、必要に応じて熱処理を施す。熱処理はテンター中で行うのが好ましく、ポリエステルの融点 $T_m - 50^\circ\text{C} \sim T_m$ の範囲で行うのが好ましい。

【0038】また、本発明の微細空洞含有ポリエステル系フィルムは、少なくともそのいずれか一方の表面に塗布層を有していても構わない。そして、塗布層を設けることにより、インキやコーティング剤などの塗れ性や接着性を改良することができる。塗布層を構成する化合物としては、ポリエステル系樹脂が好ましいが、この他にも、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂などの通常のポリエステルフィルムの接着性を向上させる手段として開示されている化合物等が適用可能である。

【0039】また塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレ

イコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。塗布する段階としては、フィルムの延伸前に塗布する方法、縦延伸後に塗布する方法、配向処理の終了したフィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能である。

【0040】このようにして得られた微細空洞含有ポリエステル系フィルムは、フィルムの可撓性と軽量性とを高度なレベルで両立する。更に、ポリオレフィン系樹脂の分散剤として界面活性剤やポリエーテル系樹脂を必要としないため、耐熱性にも優れており、自己回収原料を再使用しても色調の変化が小さく、フィルム製造の安定性にも優れている。自己回収原料を再使用する場合は好ましい使用比率は、5～50重量%である。

【0041】

【実施例】次に本発明の実施例および比較例を示す。本発明に用いる測定・評価方法を以下に示す。

【0042】1) 見かけ比重

フィルムを10cm×10cmの正方形に正確に切り出し、その厚みを50点測定して平均厚み t (単位 μm) を求める。次にサンプルの重量を0.1mgまで測定し、 w (単位g) とする。そして、下式によって見かけ比重を計算した。

見かけ比重(－) = $(w/t) \times 100$

【0043】2) フィルムの可撓性

フィルムを長さ5cm、幅1cmの短冊状に切り取り、直径2mmのステンレス棒に巻き付け、しごく。その後サンプルを再度伸ばし、実体顕微鏡を用いて表面に発生した折れシワの状態を観察した。

【0044】3) フィルムの破断強度

JIS C-2318に準じ評価した。

【0045】実施例1

原料として、極限粘度0.64のポリエチレンテレフタレート樹脂70重量%にメルトフローインデックス2.0のポリスチレン樹脂(三井東圧株式会社製トーボレックス570-57U)3重量%、メルトフローインデックス1.7のポリプロピレン樹脂(三井東圧株式会社製ノーブレンFO-50F)6重量%、メルトフローインデックス8のポリメチルペンテン樹脂(三井石油化学株式会社製TPX、DX-845)21重量%をベレット混合し、2軸押し出し機に供給して十分に混練りし、ストランドを水中キャストして冷却した後、ストランドカッターで切断し、空洞形成剤を含有するマスターベレット(A)を作製した。

【0046】得られたマスターベレットを熱風乾燥(170℃×3時間)した後、マスターベレット60重量%、同様に熱風乾燥した固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂38重量%、平均粒径0.3 μm (電顕法)のアナタース型二酸化チタン(富士チタン株式会社製TA-300)2重量%を混合し、フィルムの原料とした。

【0047】この原料をフィルムコア層の原料として用

い、別途極限粘度0.64のポリエチレンテレフタレート樹脂をスキン層原料として用いた。そしてコア層原料を2軸押し出し機に供給するとともに、スキン層原料をベント式2軸押し出し機に供給し、フィードブロックに供給してコア層の両面にスキン層をを結合した。このとき、スキン層原料とコア層原料の体積比が1対4となるように、ギアポンプを用いて吐出量を制御した。次いでTダイを用いて30℃に調節された冷却ドラム上に押し出し、厚み約630 μm の未延伸シートを作成した。引き続き、得られた未延伸シートを加熱ロールを用いて86℃に加熱し、ロール間で3.4倍の縦延伸を行った。引き続きテンターで120℃に加熱して3.7倍に横延伸し、幅固定して230℃で5秒間の熱処理を施し、更に220℃で幅方向に4%緩和させることにより、厚み75 μm の微細空洞含有ポリエステル系フィルムを得た。

【0048】比較例1

未延伸シートの作成においてポリエチレンテレフタレートのスキン層を積層しなかった以外は実施例1と同様にして微細空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0049】実施例2

未延伸シートの作成においてスキン層原料をポリエチレンナフタレートにした以外は実施例1と同様にして微細空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0050】実施例3

実施例1においてコア層に用いたフィルム原料をスキン層に使用し、ポリエチレンテレフタレートをコア層に使用し、スキン層原料とコア層原料の体積比を9対1とした以外は実施例1と同様にして微細空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0051】実施例4、比較例2、3

マスターベレットの組成及びフィルムの組成を、それぞれ表1及び表2に示した通りに変更し、2軸延伸後のフィルム厚みが75 μm となるように未延伸シートの厚みを調節すること以外は、実施例1と同様の方法によりフィルムを作製した。

【0052】このようにして得られたフィルムの特性を表1に示す。

【0053】表1から、以下のように考察することが出来る。まず、本発明の構成要件を満足する実施例1および実施例2では、低比重であるにも関わらず十分な可撓性と強度が得られ、安定して生産出来ることが分かる。また、低比重化を更に進めた実施例3、4においても安定して製膜可能な事が分かる。

【0054】これに対し、本発明の必須成分である微細空洞を含有しない層を持たない場合には、フィルムの低比重化により、可撓性に劣り、破断も起こり易くなる。

(比較例1) また、空洞形成剤の混合比率が本発明の適正範囲を逸脱する場合は十分な低比重化が達成できなかったり、(比較例2) 空洞形成剤の分散不良によると推定される表面の斑が発生し、微細空洞含有ポリエステル

フィルムとして満足な品質が得られないことが分かる。

* 記フィルムは種々の用途に好適なことがわかる。

【0055】

【0056】

【発明の効果】本願発明によると可撓性、強度、表面状

【表1】

態が良好なフィルムを安定的に得ることができ、かつ前*

マスターペレットの組成

	P E T	P S	P P	P M P
M P - 1	70w% (IV=0.64)	3w% (MI=2.0)	6w% (MI=1.7)	21w% (MI=8)
M P - 2	---	60w% (MI=2.0)	---	40w% (MI=8)
M P - 3	---	20w% (MI=2.0)	---	80w% (MI=8)

【0057】

※ ※ 【表2】

微細空洞含有層の組成

	P E T (IV=0.64)	マスターペレット	その他
実施例-1、2、3 比較例-1、2	38w%	MP1=60w%	TiO ₂ =2w%
実施例-4	33w%	MP1=67w%	TiO ₂ =0w%
比較例-3	85w%	MP2=13%	TiO ₂ =2w%
比較例-4	85w%	MP3=13%	TiO ₂ =2w%

【0058】

【表3】

フィルムの特性

	比重	可撓性 (折れシワの状 態)	破断強度 (kg/m ²)	表面状態	フィルム製造時 の状況
実施例-1	0.89	良好 (シワなし)	13	均一	安定
実施例-2	0.89	良好 (シワなし)	15	均一	安定
比較例-1	0.76	不良 (部分シワ)	11	均一	破断多発
比較例-2	1.22	良好 (シワなし)	17	均一	安定
比較例-3	0.98	不良 (部分シワ)	13	キャンバス 地状ムラ大	破断多発
実施例-3	0.82	良好 (シワなし)	11	均一	安定
実施例-4	0.68	良好 (シワなし)	11	均一	安定

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸
C08L 67/02

識別記号

F1
C08L 67/02(72)発明者 谷口 主積
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社社内